

003232898

WPI Acc No: 81-93458D/198151

Leaching of niobium or tantalum ores - using mixt. of hydrofluoric and sulphuric acids, so unwanted calcium in ore is pptd. as insoluble calcium sulphate

Patent Assignee: CANADIAN GOVERNMENT (CNDG); GOUVERNEMENT QUEBEC (GOUV-N)

Inventor: LEGAULT G

Number of Countries: 008 Number of Patents: 004

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat	No Kind	Date	Main IPC	Week
EP 41459	A	19811209					198151 B
BR 8103435	A	19820224					198210
JP 57057850	A	19820407					198220
CA 1144376	A	19830412					198318

Priority Applications (No Type Date): CA 353218 A 19800602

Cited Patents: BE 760667; DE 2214817; GB 1066015; GB 1066016; US 3107976;
US 3972710

Patent Details:

Patent	Kind	Lan	Pg	Filing	Notes	Application	Patent
--------	------	-----	----	--------	-------	-------------	--------

EP 41459	A	F	19				
----------	---	---	----	--	--	--	--

Designated States (Regional): BE DE FR GB SE

Abstract (Basic): EP 41459 A

The ore contains Ca as the main impurity, and is directly treated with a mixt. of H₂SO₄ and HF, which dissolves the Nb and/or Ta as oxyfluorides while pptg. the Ca as insol. CaSO₄ and preventing the formation of CaF₂. The initial ore is pref. a pyrochlore concentrate from which all the Nb is dissolved by the acid mixt.

Leaching is pref. at 70-90 deg.C using either a dil. acid mixt., or a mixt. which is 10.8 n w.r.t. HF and 9 n w.r.t. H₂SO₄. The oxyfluorides of Nb and/or Ta are pref. removed from the resulting soln. by liq.-liq.-extn. using methyl-isobutyl ketone (MIBK), followed by recycling the aq.phase to the leaching stage.

A dil. acid leach may be used, and HF is not wasted because it is reclaimed and recycled to the leaching stage.

Derwent Class: M25

International Patent Class (Additional): C01G-033/00; C01G-035/00;

C22B-003/00; C22B-034/24

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 81400876.9

(51) Int. Cl.³: **C 22 B 34/24**
C 01 G 33/00, C 01 G 35/00

(22) Date de dépôt: 01.06.81

(30) Priorité: 02.06.80 CA 353218

(43) Date de publication de la demande:
09.12.81 Bulletin 81/49

(84) Etats contractants désignés:
BE DE FR GB SE

(71) Demandeur: **GOUVERNEMENT DU QUEBEC**
200, Chemin Ste-Foy
Québec(CA)

(72) Inventeur: Legault, Gilles
1559 Bossuet, Sainte Foy
Québec, G2E 4C9(CA)

(74) Mandataire: Levy, David et al,
c/o S.A. Fedit-Loriot 38, avenue Hoche
F-78008 Paris(FR)

(54) Procédé de lixiviation d'un minerai de niobium et/ou de tantale contenant du calcium comme impureté principale.

(57) Procédé de lixiviation d'un minerai de niobium et/ou de tantale contenant du calcium comme impureté principale.

On traite directement et sans traitement préliminaire le minerai par un mélange d'acide sulfurique et d'acide fluorhydrique, de préférence dilués, de façon à insolubiliser le calcium sous forme de sulfate de calcium et à solubiliser le niobium et/ou le tantale sous forme d'oxyfluorure et empêcher ainsi la formation de quantités appréciables de fluorure de calcium. La source d'acide fluorhydrique est surtout constituée par le produit de la réaction de CaF_2 avec l'acide sulfurique. L'oxyfluorure de niobium et/ou de tantale obtenu par ce traitement est traité par extraction liquide-liquide et est éventuellement converti en oxyde.

Application notamment au traitement du pyrochlore.

EP O 041 459 A1

Procédé de lixiviation d'un minerai de niobium et/ou de tantale contenant du calcium comme impureté principale.

5 L'invention concerne un procédé de lixiviation d'un minerai de niobium et/ou de tantale. Plus précisément, l'invention se rapporte à un procédé d'extraction de l'oxyde de niobium et/ou de tantale d'un concentré ou d'un minerai de niobium et/ou de tantale contenant du calcium comme impureté principale.

10 - Les procédés actuels d'extraction de l'oxyde de niobium d'un concentré ou d'un minerai de niobium consistent à solubiliser l'oxyde de niobium par l'attaque aux acides concentrés. Les acides couramment employés sont l'acide fluorhydrique concentré ou
15 l'acide sulfurique concentré. Les désavantages d'employer ces acides sont les suivants :

20 1°) lorsque les minerais ou les concentrés de niobium contiennent du calcium, ce calcium réagit avec l'acide fluorhydrique pour former le CaF_2 qui est insoluble. Il y a alors une consommation excessive d'acide fluorhydrique due à la présence du calcium ;

25 2°) l'attaque à l'acide sulfurique concentré s'effectue à des températures de 200°C et le rapport de poids entre l'acide et le Nb_2O_5 doit être élevé pour qu'il y ait une bonne dissolution du niobium.

Compte tenu des désavantages mentionnés ci-

dessus, l'art antérieur décrit la possibilité d'avoir recours à la fois à l'acide fluorhydrique et à l'acide sulfurique. Par exemple, dans le brevet U.S. numéro 3.972.710, émis le 3 août 1976, l'inventeur Horst Meyer décrit un procédé qui s'effectue en deux étapes. Dans une première étape, un minerai contenant du tantale et du niobium est traité par une solution contenant de l'acide fluorhydrique ou de l'acide silicofluorhydrique, ce qui permet de convertir les impuretés solubles dans l'acide en fluorure insoluble sans dissoudre le tantale ou le niobium. Dans une deuxième étape, on traite le résidu obtenu à la première étape soit par l'acide fluorhydrique concentré, soit par un mélange d'acide fluorhydrique et d'acide sulfurique concentrés pour dissoudre le tantale et le niobium. Il s'agit évidemment là d'un procédé assez complexe nécessitant deux étapes de traitement où les impuretés sont insolubilisées à la première étape et le niobium et le tantale, après séparation liquide-solide, sont solubilisés à la seconde étape par des acides concentrés.

D'autre part, dans une publication du Ministère de l'Energie, des Mines et des Ressources intitulée "The Production of High-Purity Niobium Oxide from Pyrochlore-Perovskite Concentrate" par F.J. Kelly et W.A. Gow, reprint series RS 24 from the Canadian Mining and Metallurgical Bulletin, August 1965, on décrit un traitement basé sur une première étape où l'on utilise l'acide sulfurique, suivie d'une deuxième étape où l'on utilise l'acide fluorhydrique, le tout très complexe et très élaboré.

La présente invention démontre qu'il y a intérêt à la mise au point d'un procédé direct d'attaque et de lixiviation d'un minerai de niobium et/ou de tantale qui soit simple tout en étant pratique.

Un objet de l'invention réside dans la mise en solution de l'oxyde de niobium par l'attaque d'un concentré ou d'un minerai de niobium par un mélange d'acides fluorhydrique et sulfurique à faible concentration.

5 De façon générale, l'invention concerne un procédé de lixiviation de minerai de niobium et/ou de tantale contenant du calcium comme impureté principale, caractérisé par le fait que l'on traite directement et sans étape préliminaire, ledit minerai par un
10 mélange d'acide sulfurique et d'acide fluorhydrique de façon à insolubiliser le calcium sous forme de sulfate de calcium et à solubiliser le niobium et/ou le tantale sous forme d'oxyfluorure et empêcher la formation de quantité appréciable de fluorure de calcium.
15

Le minerai que l'on préfère utiliser est de préférence un concentré de pyrochlore.

Bien que les quantités d'acide sulfurique et d'acide fluorhydrique peuvent varier entre des maxima et des minima assez éloignés, on préfère utiliser des
20 quantités de solution d'acide suffisantes pour solubiliser tout le niobium et tout le tantale.

De préférence, la quantité d'acide sulfurique représente au moins la quantité stoechiométrique nécessaire pour qu'il puisse réagir avec tout le calcium et le convertir en sulfate de calcium.
25

La quantité préférentielle d'acide fluorhydrique utilisée doit représenter au moins la quantité stoechiométrique pour réagir avec tout le Nb_2O_5 et/ou
30 Ta_2O_5 contenu dans le minerai et transformer ces derniers en oxyfluorures.

Bien que la température de lixiviation ne soit pas critique, on préfère opérer entre environ 70°C et 90°C. En effet, si l'on opère à une température inférieure à 70°C, bien que l'on puisse obtenir les mêmes
35

résultats, on se rend compte que la durée de la lixiviation est beaucoup trop longue.

En pratique, la lixiviation dure au moins 30 minutes bien que ce temps ne soit pas critique.

5 On obtient d'aussi bons résultats en effectuant la lixiviation au moyen du procédé selon l'invention lorsque l'on utilise de l'acide fluorhydrique dilué et de l'acide sulfurique dilué.

10 La demanderesse a maintenant découvert qu'il aurait avantage à ce que la source d'acide fluorhydrique soit constituée par le produit de la réaction de CaF_2 avec l'acide sulfurique.

15 La demanderesse a de plus constaté que l'on peut purifier l'oxyfluorure de niobium et/ou de tantale par extraction liquide-liquide. Elle a de plus constaté que l'oxyfluorure de niobium et/ou de tantale peut être converti en oxyde.

Selon une réalisation de l'invention, on sépare la partie insoluble contenant du sulfate de calcium, 20 on fait subir une extraction liquide-liquide à la fraction contenant l'oxyfluorure de niobium et/ou de tantale, obtenant ainsi une première phase organique contenant l'oxyfluorure de niobium et/ou de tantale et une première phase aqueuse contenant l'acide 25 fluorhydrique et l'acide sulfurique n'ayant pas réagi, ainsi qu'éventuellement des impuretés, on recircule la première phase aqueuse à l'étape initiale de mise en solution du niobium et/ou du tantale sous forme d'oxyfluorure de façon à remplacer au moins en partie 30 le mélange d'acide fluorhydrique et d'acide sulfurique utilisé en tête de traitement, on réextrait l'oxyfluorure de niobium et/ou de tantale de la première phase organique obtenant ainsi une deuxième phase organique que l'on réintroduit à l'étape d'extraction 35 liquide-liquide, et une deuxième phase aqueuse

contenant l'oxyfluorure de niobium et/ou de tantale, on traite la deuxième phase aqueuse de façon à transformer l'oxyfluorure de niobium et/ou de tantale en oxyde de niobium et/ou de tantale hydraté, et à obtenir une solution contenant des ions F^- et des ions SO_4^{--} , on calcine l'oxyde de niobium et/ou de tantale hydraté obtenant ainsi l'oxyde pur, on traite la solution contenant des ions F^- et des ions SO_4^{--} par le $Ca(OH)_2$ pour former principalement du CaF_2 dans des conditions empêchant le plus possible la formation de $CaSO_4$, on sépare le CaF_2 de la liqueur et on le recycle en tête de procédé avec suffisamment d' H_2SO_4 concentré pour le transformer en HF.

Lorsque le filtrat de la lixiviation contient du niobium et du tantale, on réextraît l'oxyfluorure de niobium et de tantale de la première phase organique en deux étapes distinctes et d'une façon sélective par une phase aqueuse appropriée, on traite séparément ces deux phases aqueuses, l'une de façon à transformer l'oxyfluorure de niobium en oxyde de niobium hydraté et en oxyde de niobium, et l'autre de façon à transformer l'oxyfluorure de tantale en oxyde de tantale hydraté et en oxyde de tantale.

De préférence, l'extraction liquide-liquide s'effectue avec la méthyl-isobutyl-cétone.

Quant au traitement direct du minerai, il est recommandé de l'effectuer avec un mélange d'acide sulfurique 6 à 12N et d'acide fluorhydrique 4 à 6N, de préférence un mélange d'acide sulfurique 10N et d'acide fluorhydrique 4N.

Selon une réalisation préférée de l'invention, la réextraction de l'oxyfluorure de niobium et/ou de tantale de la première phase organique s'effectue en milieu aqueux ou en milieu H_2SO_4 N.

Selon une réalisation préférée de l'invention,

on obtient l'oxyde de niobium et/ou de tantale hydratée de la deuxième phase aqueuse en traitant cette dernière avec de l'ammoniac.

De préférence, les ions F^- et SO_4^{--} sont
5 présents dans la solution sous forme de NH_4F et $(NH_4)_2SO_4$.

Le traitement de la solution contenant des ions F^- et SO_4^{--} par le $Ca(OH)_2$ s'effectue en pratique en maintenant le rapport $Ca(OH)_2/F^-$ entre 0,9 et
10 1,8, de préférence à environ 1,1, bien que cette condition ne soit pas de rigueur.

Le rhéogramme qui illustre l'invention montre diverses étapes de récupération de l'acide fluorhydrique par l'entremise du fluorure de calcium.

15 En se référant au schéma, on verra qu'à l'étape A, un concentré de Nb_2O_5 et/ou Ta_2O_5 est traité avec de l'acide sulfurique concentré tout en ajoutant du CaF_2 (étape M) lequel fut obtenu à l'étape L.
L'acide sulfurique concentré réagit avec le CaF_2 pour
20 produire de l'acide fluorhydrique qui servira, avec l'excès d'acide sulfurique, comme agent de lixiviation pour le concentré de Nb_2O_5 et/ou Ta_2O_5 . Le mélange est filtré pour séparer un résidu contenant principalement du $CaSO_4$ (étape C). Le filtrat B est acidifié avec une quantité suffisante de HF et de H_2SO_4
25 pour donner une solution d'oxyfluorure de niobium et/ou de tantale qui est soumise à une extraction liquide-liquide en utilisant la méthyl-isobutyl-cétone (étape D) ; la phase aqueuse contenant un mélange de HF et
30 de H_2SO_4 qui n'a pas réagi ainsi que des impuretés non nuisibles, par exemple Fe , Ti , Si , etc., est recyclée à l'étape de lixiviation. Ensuite, la phase organique obtenue par extraction liquide-liquide est traitée soit à l'eau, soit avec H_2SO_4 1N pour permettre
35 une réextraction liquide-liquide (étape F). La phase

organique, lorsqu'elle contient aussi du Ta_2O_5 est réextraite, de façon à mettre en solution aqueuse, sous forme d'oxyfluorure, le tantale contenu avant de la recycler à l'étape d'extraction liquide-liquide (étape G). La phase aqueuse contenant l'oxyfluorure de niobium est traitée avec du NH_4OH à l'étape H, pour précipiter l'oxyde de niobium hydraté (étape J) et pour donner une solution contenant du NH_4F et du $(NH_4)_2SO_4$ (étape I). L'oxyde de niobium hydraté est ensuite calciné à l'étape K pour donner du Nb_2O_5 . De même la liqueur de réextraction de Ta_2O_5 est traitée à l'ammoniaque pour précipiter l'oxyde hydraté qui est filtré et calciné pour produire l'oxyde de tantale pur. On ajoute du $Ca(OH)_2$ à la solution contenant du NH_4F et du $(NH_4)_2SO_4$ pour donner du CaF_2 à l'étape L, lequel est recyclé à l'étape A, ainsi qu'un filtrat qui est rejeté.

L'invention va maintenant être illustrée à l'aide des exemples qui suivent.

20

EXEMPLE 1

100 grammes de concentré de pyrochlore contenant 61,5 % de Nb_2O_5 sont lixiviés par un mélange d'acides fluorhydrique et sulfurique analysant 13,75 N de HF et 9,0 N de H_2SO_4 . La lixiviation a été effectuée à 90°C pendant 1 heure. Après ce temps, la pulpe est filtrée. Le poids du résidu sec est de 41 grammes.

25

Les analyses du concentré avant la lixiviation et celles du résidu obtenu après la lixiviation du concentré sont (voir tableau ci-après) :

	Eléments	Concentré avant lixiviation	Résidu après lixiviation
5	Nb ₂ O ₅	61,5 %	1,08 %
	CaO	14,0	30
	SiO ₂	2,6	3,9
	TiO ₂	3,22	2,45
10	Fe _t	1,61	1,23
	Ta ₂ O ₅	0,15	0,04
	SrO	1,08	2,63
15	ZrO ₂	0,87	2,12

D'autres exemples ont été réalisés dans les mêmes conditions que l'exemple 1 et sont résumés au tableau qui suit.

—

* Concentré analysant 61,5 % de Nb_2O_5 et 14 % de CaO .

On se rendra compte qu'en utilisant un mélange d'acides fluorhydrique et sulfurique, il est possible de solubiliser tout le niobium sous la forme d'oxyfluoro-niobium et tout le tantale sous la forme d'oxyfluoro-tantale et de former du sulfate de calcium insoluble, ce qui permet de minimiser la consommation de l'acide fluorhydrique.

D'autre part, en utilisant des quantités stoechiométriques d'acide fluorhydrique, on verra que cette valeur est passablement inférieure à la quantité requise dans les procédés utilisant l'acide fluorhydrique seulement.

Quant au temps de réaction qui peut être aussi bas que 30 minutes, il est de même beaucoup inférieur au temps de réaction des procédés employant de l'acide fluorhydrique seulement.

En pratique, on verra que la lixiviation du minerai ou d'un concentré de niobium et/ou de tantale s'effectue par un mélange d'acides fluorhydrique et sulfurique dans un rapport de volume d'acide et de poids du solide de préférence égal à 3. Quant au rapport du poids d'acide fluorhydrique et du poids d'oxyde de niobium et d'oxyde de tantale contenu dans le minerai ou le concentré de niobium et/ou de tantale, celui-ci peut varier entre 1 à 1,5. De même, le rapport du poids de l'acide sulfurique et du poids des éléments autres que l'oxyde de niobium contenu dans le minerai ou le concentré de niobium et/ou de tantale, il peut varier entre 2 et 5.

Comme cela est bien connu, après lixiviation la pulpe est filtrée. Le filtrat contient au moins 95 à près de 100 % du Nb_2O_5 et du Ta_2O_5 contenu dans le minerai ou le concentré de niobium et/ou de tantale notamment sous forme d'oxyfluoro-niobium de formule H_2NbOF_5 . Le résidu contient la majeure partie du

calcium sous forme de sulfate de calcium.

Le niobium et/ou le tantale peuvent être extraits de la solution par une extraction liquide-liquide.

5 La liqueur pauvre d'une telle extraction peut être recirculée à la lixiviation après concentration.

Dans les exemples qui suivent on montre les avantages d'un procédé cyclique.

EXEMPLE 7

10 50 grammes d'un concentré de Nb_2O_5 sont lixiviés par un mélange d'acides fluorhydrique et sulfurique analysant 4,2 N de HF et 10 N de H_2SO_4 . La lixiviation a été effectuée à 90°C pendant une heure. Après ce temps, la pulpe est filtrée. On se rend compte que 75,6 % de Nb_2O_5 ont été solubilisés.

EXEMPLE 8

20 50 grammes d'un concentré de Nb_2O_5 ont été traités tel que dans l'exemple 7 avec 300 ml d'une liqueur analysant 4,2 N de HF et 10 N de H_2SO_4 , ainsi qu'avec 72 grammes de CaF_2 . 87,3 % de Nb_2O_5 ont été solubilisés.

EXEMPLE 9

25 50 grammes d'un concentré de Nb_2O_5 ont été traités tel que dans l'exemple 7 avec 300 ml d'une liqueur analysant 4,2 N de HF et 10 N de H_2SO_4 , 75 grammes de CaF_2 et 50 ml d'acide sulfurique concentré. 94,2 % de Nb_2O_5 ont été solubilisés.

EXEMPLE 10

30 50 grammes d'un concentré de Nb_2O_5 ont été traités tel que dans l'exemple 7 avec 300 ml d'une liqueur analysant 4,2 N de HF et 10 N de H_2SO_4 , 75 grammes de CaF_2 et 100 ml d'acide sulfurique concentré. 95 % de Nb_2O_5 ont été solubilisés.

35 Ces exemples montrent définitivement les avantages d'utiliser le procédé cyclique en se

servant de CaF_2 et d'acide sulfurique concentré en plus de la liqueur contenant les deux acides.

Il a de plus été trouvé que les quantités de Ca(OH)_2 ajoutées à la solution contenant des ions F^- et SO_4^{2-} peuvent varier. Cependant, dans certaines conditions, on obtient des résultats améliorés. Par exemple, dans les exemples 5 à 9 qui ont été résumés au tableau I, on verra que les meilleurs résultats en ce qui regarde le CaF_2 et le CaSO_4 ont été obtenus lorsque le rapport entre le Ca(OH)_2 et les ions F^- sont dans le voisinage de 1,1.

TABLEAU I

Exemple No.	Rapport $\text{Ca(OH)}_2/\text{F}^-$	CaF_2	CaSO_4
5	0,9	26,5 g	7,05 g
6	1,09	43,9	8,88
7	1,36	45,9	18,6
8	1,64	45,9	30,67
9	1,8	45,9	39,6

On verra que lorsque le rapport augmente, la quantité de CaF_2 augmente mais qu'au-dessus de 1,1, la quantité de CaSO_4 est excessive.

REVENDECATIONS

1. Procédé de lixiviation d'un minerai de niobium et/ou de tantale contenant du calcium comme impureté principale, caractérisé par le fait que l'on
5 traite directement et sans traitement préliminaire le dit minerai par un mélange d'acide sulfurique et d'acide fluorhydrique de façon à insolubiliser le calcium sous forme de sulfate de calcium, à solubiliser le niobium et/ou le tantale sous forme d'oxyfluorures
10 et à empêcher ainsi la formation de quantité appréciable de fluorure de calcium.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le minerai de départ est un concentré de pyrochlore.

15 3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on utilise une quantité suffisante de solution d'acide sulfurique et d'acide fluorhydrique pour solubiliser tout le niobium.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'acide sulfurique est utilisé
20 en quantité au moins stoechiométrique pour réagir avec tout le calcium et le convertir en sulfate de calcium.

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'acide fluorhydrique est utilisé
25 en quantité au moins stoechiométrique pour réagir avec tout le Nb_2O_5 et/ou Ta_2O_5 contenu dans le minerai.

6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la température de lixiviation
30 varie entre 70° et 90°C.

7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on utilise un mélange d'acide sulfurique et d'acide fluorhydrique dilués.

8. Procédé de lixiviation d'un concentré de
35 pyrochlore, caractérisé par le fait que l'on traite

directement ledit concentré sous forme pulvérisée par un mélange d'acides fluorhydrique et sulfurique analysant 10,8 N de HF et 9,0 N de H_2SO_4 , à une température d'environ 90°C et durant une heure, et transforme
5 ainsi pratiquement tout le niobium en oxyfluorure de niobium soluble.

9. Procédé de lixiviation d'un minerai de niobium et/ou de tantale contenant du calcium comme impureté principale, dans lequel on traite directement
10 et sans traitement préliminaire ledit minerai par un mélange d'acide sulfurique et d'acide fluorhydrique de façon à insolubiliser le calcium sous forme de sulfate de calcium, à solubiliser le niobium et/ou le tantale sous forme d'oxyfluorures et à empêcher ainsi
15 la formation de quantité appréciable de fluorure de calcium, caractérisé par le fait que l'on purifie l'oxyfluorure de niobium et/ou de tantale par extraction liquide-liquide.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé par le fait que le minerai de niobium et/ou de tantale est un concentré de pyrochlore.

11. Procédé selon la revendication 9, caractérisé par le fait que la source de HF est le produit de la réaction de CaF_2 avec H_2SO_4 concentré.

12. Procédé de lixiviation d'un minerai de niobium et/ou de tantale contenant du calcium comme impureté majeure, caractérisé par le fait que l'on traite directement et sans traitement préliminaire ledit minerai par un mélange d'acide sulfurique et
30 d'acide fluorhydrique de façon à insolubiliser le calcium sous forme de sulfate de calcium, à solubiliser le niobium et/ou le tantale sous forme d'oxyfluorure et à empêcher la formation de quantité appréciable de fluorure de calcium, que l'on sépare de la partie insoluble contenant du sulfate de calcium, que
35

l'on fait subir une extraction liquide-liquide à la fraction contenant l'oxyfluorure de niobium et/ou de tantale, obtenant ainsi une première phase organique contenant l'oxyfluorure de niobium et/ou de tantale et une première phase aqueuse contenant l'acide fluorhydrique et l'acide sulfurique n'ayant pas réagi, ainsi qu'éventuellement des impuretés, que l'on recircule la première phase aqueuse à l'étape initiale de mise en solution du niobium et/ou de tantale sous forme d'oxyfluorure, de façon à remplacer au moins en partie le mélange d'acide fluorhydrique et d'acide sulfurique utilisé en tête de traitement, que l'on ré-extrait l'oxyfluorure de niobium de la première phase organique et subséquemment l'oxyfluorure de tantale, régénérant ainsi le solvant organique que l'on réintroduit à l'étape d'extraction liquide-liquide et deux phases aqueuses, l'une contenant l'oxyfluorure de niobium et l'autre l'oxyfluorure de tantale, que l'on traite séparément les deux phases aqueuses de façon à transformer l'oxyfluorure de niobium en oxyde de niobium hydraté pour l'une et l'oxyfluorure de tantale en oxyde de tantale hydraté pour l'autre, et obtenir une solution contenant des ions F^- et des ions SO_4^{--} , que l'on calcine séparément les oxydes hydratés de niobium et de tantale pour produire les oxydes purs, que l'on traite la solution contenant des ions F^- et des ions SO_4^{--} par le $Ca(OH)_2$ pour former principalement du CaF_2 dans des conditions empêchant le plus possible la formation de $CaSO_4$, que l'on sépare le CaF_2 de sa solution et qu'on le recycle en tête de procédé avec suffisamment d' H_2SO_4 concentré pour le transformer en HF.

13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé par le fait que l'extraction liquide-liquide s'effectue avec la méthyl-isobutyl-cétone.

14. Procédé selon la revendication 12, caractérisé par le fait que le traitement direct du minerai s'effectue avec un mélange d'acide sulfurique 6 à 12 N et l'acide fluorhydrique 4 à 6 N.

5 15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé par le fait que l'on utilise un mélange d'acide sulfurique 10 N et d'acide fluorhydrique 4 N.

10 16. Procédé selon la revendication 12, caractérisé par le fait que la réextraction de l'oxyfluorure de niobium et/ou de tantale de la première phase organique s'effectue avec un milieu aqueux.

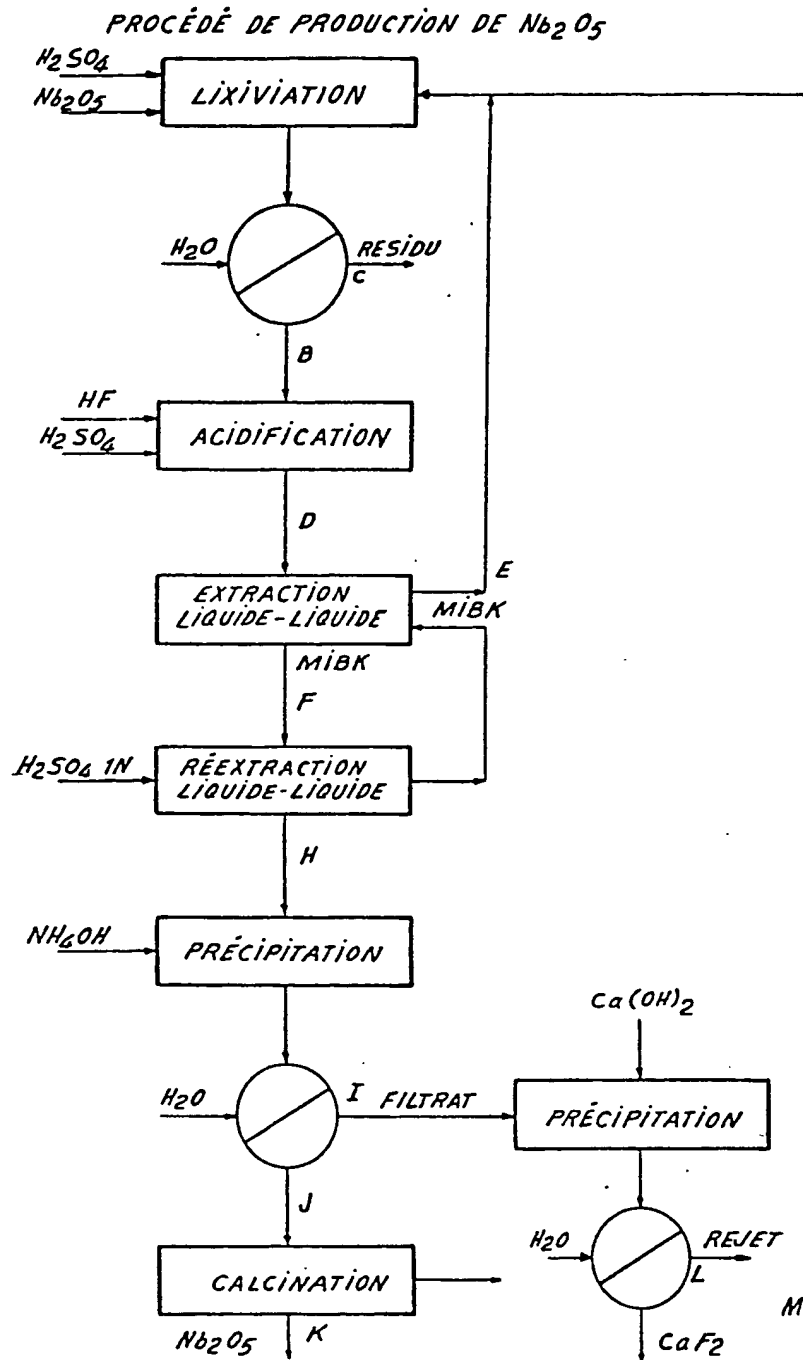
17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé par le fait que le milieu aqueux contient H_2SO_4 N.

15 18. Procédé selon la revendication 12, caractérisé par le fait que l'on traite la deuxième phase aqueuse avec de l'ammoniac obtenant ainsi l'oxyde de niobium et/ou de tantale.

20 19. Procédé selon la revendication 12, caractérisé par le fait que les ions F^- et SO_4^{--} sont présents dans la solution sous forme de NH_4F et $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

25 20. Procédé selon la revendication 12 ou 19, caractérisé par le fait que le traitement de la solution contenant des ions F^- et SO_4^{--} par le $\text{Ca}(\text{OH})_2$ s'effectue en maintenant le rapport $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{F}^-$ entre 0,9 et 1,8.

30 21. Procédé selon la revendication 12 ou 19, caractérisé par le fait que le traitement de la solution contenant des ions F^- et SO_4^{--} par le $\text{Ca}(\text{OH})_2$ s'effectue en maintenant le rapport $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{F}^-$ à environ 1,1.



DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.3)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	
D A A	GB - A - 1 066 016 (L'ROCHE G. BOUSQUET) * revendications 1 à 10; page 1, lignes 34 à 68 *	1,9,11, 13	C 22 B 34/24 C 01 G 33/00 C 01 G 35/00
	GB - A- 1 066 015 (L'ROCHE G. BOUSQUET) * en entier *	1,9, 11	
	US - A - 3 107 976 (E.L. KOERNER et al.) * revendication 1 *	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.3)
	US - A - 3 972 710 (H. MEYER) * revendications 1 à 4 *	1	C 01 G 33/00 C 01 G 35/00 C 22 B 34/00
	DE - B2 - 2 214 817 (UNION CARBIDE CORP.)		
	BE - A - 760 667 (KAWECKI BERYLCO INDUSTRIES)		
<input checked="" type="checkbox"/> Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X: particulièrement pertinent A: arrière-plan technologique O: divulgation non-écrite P: document intercalaire T: théorie ou principe à la base de l'invention E: demande faisant interférence D: document cité dans la demande L: document cite pour d'autres raisons &: membre de la même famille, document correspondant
Lieu de la recherche Berlin		Date d'achèvement de la recherche 24-08-1981	Examineur ASSOGNA



10-10-10

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1